

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241603

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C08G 59/40
G02F 1/1339

(21)Application number : 08-049227

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1996

(72)Inventor : MORI TETSUYA

(54) SEALING COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition having high reliability and giving a liquid crystal display element having an excellent displaying property by blending a crown ether as an essential component into a sealing material composition composed of a thermosetting resin, a hardener and an inorganic filler as main components.

SOLUTION: This sealing composition is composed of a one-pack type or two-pack type adhesive composition containing (A) a thermosetting resin (preferably an epoxy resin), (B) a hardener (e.g. a hardener of an amine-based or an imidazole-based, etc.) and (C) an inorganic filler (preferably alumina or silica) as main components and further (D) a macrocyclic polyether (crown ether) as an essential component. As the component D, a synthetic substance such as 15-crown-5, 18-crown-6 or dibenzo-18-crown-6 is exemplified.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The sealant constituent for liquid crystal display components characterized by using a large annular polyether (crown ether) as an indispensable component in 1 liquid type and 2 liquid type adhesives constituent which use thermosetting resin, a curing agent, and an inorganic filler as a principal component.

[Claim 2] The sealant constituent for liquid crystal display components according to claim 1 whose thermosetting resin is an epoxy resin.

[Claim 3] Claim 1 and the liquid crystal display component using the sealant constituent for liquid crystal display components given in two.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal display component which used the sealant constituent for liquid crystal display components, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the liquid crystal display component has spread widely from the descriptions, such as a light weight, a thin shape, and a low power. The liquid crystal display component is having structure which put liquid crystal with the substrate of glass or plastics, it is closing the perimeter with adhesives so that liquid crystal may not begin to leak outside, and generally it is calling this the sealant for liquid crystal display components (omitting liquid crystal sealant).

[0003] Although current and this liquid crystal sealant are large and the photo-setting resin of an epoxy resin and cation hardening, or a radical hardening mold is used, the liquid crystal sealant which excelled the present condition in electric dependability for the display property improvement of a liquid crystal display component is called for. When a sealant with these insufficient properties is used, the poor display (seizure phenomena, such as an alphabetic character, poor orientation of liquid crystal, BOYAKE of the character boundary section, etc.) of a liquid crystal panel may occur in the section near the sealant, and, specifically, the dependability as a liquid crystal display component is low.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention offers the liquid crystal display component using the sealant for liquid crystal display components and it which raise the display property of a liquid crystal display component compared with the conventional sealant.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention is a sealant constituent for liquid crystal display components characterized by using a large annular polyether (it being described as crown ether below) as an indispensable component in the 1 liquid type and 2 liquid type adhesives constituent which use thermosetting resin, a curing agent, and an inorganic filler as a principal component.

[0005] The crown ether used as an indispensable component by this invention forms various inorganic and organic cations and complexes (it is described as cryptate below), and it is known that there is an operation which neutralizes a charge. By adding this as an indispensable component into a liquid crystal sealant constituent, it found out that the display property of a liquid crystal display component improved remarkably, and resulted in this invention.

[0006]

[Embodiment of the Invention] A liquid crystal sealant carries out adhesion immobilization of the substrate made from the glass of two sheets, and a plastic, and is bearing the role with which liquid crystal prevents revealing outside. In order to lose the poor display of a sealant reason, efforts to raise the purity of the resin chiefly used for a sealant, a curing agent, an accelerator, a filler, a solvent, etc. have been made. Specifically, it is reduction of an ionicity impurity. However, even if it reduces an ionicity impurity in this way, since a poor display still occurs in the section near the sealant when LCD is made to drive under high-humidity/temperature, it is not essential solution. That is, it is indispensable to make it not only to reduce the ionicity impurity of a raw material, but the ion generated in the case of hardening of a sealant not flow out in a liquid crystal cell by external environmental variations, such as high-humidity/temperature. this invention person tried to blend crown ether during a sealant presentation, and examined wholeheartedly the display property of the liquid crystal display component using the sealant. Consequently, since crown ether's catching the excurrent ion in a sealant hardened material, and neutralizing a charge and cryptate were larger than the distance between the points constructing a bridge of a sealant hardened material, also when there was change of an external environment, it discovered stopping into a sealant hardened material. Consequently, it found out that it became possible to raise remarkably the display property of the liquid crystal display component using such a sealant.

[0007] As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly from such a point, it found out that it was possible to have dependability high enough as a sealant for liquid crystal display components, and to obtain a liquid crystal display component with a good display property by blending crown ether as an indispensable component during a sealant presentation.

[0008] Although especially the thing used as crown ether is not limited For example, aliphatic series crown ether, aromatic series mold crown ether, alicycle group crown ether, Hetero group type crown ether, annular polyether

ester, aziridine annular oligomer, Annular polyamine, annular polysulfide, and aliphatic series aza-crown ether, Aromatic series aza-crown ether, alicycle group aza-crown ether, heterocycle group aza-crown ether, Aliphatic series thia crown ether, aromatic series thia crown ether, alicycle group thia crown ether, Heterocycle group thia crown ether, the aliphatic series annular aza-thia ether, aliphatic series annular aza-thia crown ether, Aromatic series aza-thia crown ether, heterocycle group aza-thia crown ether, Separation bicyclic type crown ether, the bicyclic type crown ether which uses C as the bridge head, The spherical cryptand which uses as the bridge head the bicyclic type crown ether and four N which use N as the bridge head, There are bicyclic type aza-crown ether which uses N as the bridge head, bicyclic type aza-crown ether which uses N as the bridge head, the bicyclic type poly thia ether which uses N as the bridge head, bicyclic type thia crown ether which uses N as the bridge head. moreover, it limits especially about the addition of the crown ether when blending with a sealant — not having — the compound of the above-mentioned publication — one sort — or two or more sorts are used, using together. [0009] Although especially the thing used as an epoxy resin is not limited, for example Moreover, the bisphenol A mold epoxy resin, An alkylation bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, An alkylation bisphenol female mold epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, A glycidyl amine mold epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, There are a cresol novolak mold epoxy resin, a biphenyl mold epoxy resin, a naphthalene mold epoxy resin, a dicyclopentadiene mold epoxy resin, a glycidyl ester mold epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, an urethane modified epoxy resin, etc.

[0010] Moreover, the amine system curing agent generally used as a curing agent for epoxy resins, an imidazole system curing agent, a dicyandiamide, the Hydrazide system curing agent, an acid-anhydride system curing agent, a phenol system curing agent, etc. are usable, it is not limited especially as a curing agent, but in order to raise shelf life further, these microencapsulation curing agents, an adduct mold-curing agent, etc. are usable, and a hardening accelerator can also be further used together to these. Generally as a hardening accelerator, the Lynn system compound, an imidazole system compound, a urea system compound, a dibasic-acid compound, a DBU salt, etc. are used.

[0011] Moreover, as an inorganic filler, for example, the carbonate of various metals, a sulfate, an alumina, a silica, titanium oxide, potassium titanate, etc. are raised, and it is desirable a kind or to use an alumina and a silica for two or more sorts from various points in these, using together. Furthermore, as an addition of an inorganic filler, it is desirable to consider as 3 - 50 % of the weight in all constituents from the point of workability, such as printing nature.

[0012] Moreover, a solvent may be added if needed for the viscosity control of a sealant constituent, and the purpose of homogeneity mixing of each component. although there is especially no limitation also about the solvent used — polyhydric-alcohol systems, such as ester solvents, such as aromatic hydrocarbons solvents, such as hydrocarbon system solvents, such as for example, n-hexane, n-Deccan, and a cyclohexane, benzene, toluene, and a xylene, butyl acetate, and benzyl acetate, methyl cellosolve, butyl cellosolve, methyl carbitol, ethyl carbitol, butyl carbitol, methyl-cellosolve acetate, ethylene glycol, a diethylene glycol, and a jig lime, the derivative of those, etc. — a kind — or two or more sorts be used, be used together. As for the addition of a solvent, it is desirable to consider as 2 - 50 % of the weight in all components from points, such as printing nature.

[0013] Moreover, in this invention, a coupling agent, a defoaming agent, a leveling agent, etc. may be added other than the aforementioned epoxy resin which is an indispensable component, a curing agent, an inorganic filler, and crown ether. In case the sealant constituent for liquid crystal display components of this invention is adjusted, in order to make homogeneity mix each component, it is desirable to use 3 rolls etc. and to fully knead.

[0014] Generally as an approach of manufacturing a liquid crystal display component using the sealant constituent for liquid crystal display components of this invention, there are the following approaches. First, after forming a seal pattern in either the glass in which the liquid crystal orientation layer was formed, or a plastic plate, according to processes, such as screen-stencil, and carrying out predrying to it with a dryer etc., another substrate is pressurized lamination and if needed and heat hardening is further carried out with a drying furnace etc. About 15 - 180 minutes of predrying are usually suitable for heat hardening at 50-120 degrees C at 100-200 degrees C for 5 to 60 minutes. Moreover, in order to hold the gap of two substrates, a sealant may be made to contain the globular shape of a predetermined diameter, and a rod-like spacer. Liquid crystal is injected into the substrate stuck and set, UV hardening resin etc. stops an inlet, and it considers as a liquid crystal display component.

[0015]

[Example] Although the example of this invention is explained below, this invention is not limited at all by these examples.

[0016] (Example 1) as an epoxy resin — the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) the Epicoat 828 80 weight section and the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) As the Epicoat 1001 20 weight section and a curing agent, the adipic-acid dihydrazide (Otsuka chemistry company make) 10 weight section, As an inorganic filler, the non-fixed form silica (product [made from Japanese Aerosil], Aerosil R-972) 5 weight section, The ethyl carbitol 13 weight section was carried out as the spherical silica (ADOMA tex company make, SO-C4) 20 weight section and a solvent, stirring mixing of the 15-crown-5 (synthetic compounds) 0.1 weight section was carried out as crown ether, it fully kneaded with 3 more roll, and the adhesives constituent was obtained.

[0017] Next, the spherical silica spacer with a diameter of 5 micrometers was mixed 1% to this adhesives constituent, and the liquid crystal cell was produced in the following ways.

(Screen-stencil) The pattern of a square with a line breadth of 0.3mm was screen-stenciled on the glass substrate

with ITO in which the orientation film was made to form using the version of 300 meshes (one-side square of 3cm). (Predrying) Predrying was carried out among hot air drying equipment for 90 degrees C / 30 minutes. (Sticking and uniting / heat hardening) It stuck and the glass substrate with ITO in which the orientation film was made to form was set so that the direction of orientation might become 90 degrees to the orientation processing direction of the substrate which printed the sealant, and where the pressure of 1kg/cm² is put, heat hardening was carried out for 170 degrees C in hot air drying equipment / 120 minutes.

(Liquid crystal impregnation / obturation) Fluorine liquid crystal (the Merck Co. make, ZLI-4792) was poured in, and the inlet was obturated with acrylic UV hardening resin.

[0018] Evaluation performed the item shown below.

(Conditions 1) After processing a liquid crystal display component for the above-mentioned liquid crystal display component on neglect above-mentioned 2 conditions for 100 hours in the dryer which set the above-mentioned liquid crystal display component as 40 degrees C (conditions 2) of neglect for 100 hours at the high-humidity/temperature tub set up to 60 degrees C / 90%, the square wave of **3V was impressed to the liquid crystal cell, and the nonuniformity of a display of the section near the sealant was evaluated. The result of evaluation is as being shown in Table 1.

[0019] (Example 2) as an epoxy resin — the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) the Epicoat 828 40 weight section and the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) the Epicoat 1001 30 weight section and o-cresol novolak mold epoxy resin (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make —) the ESCN-195LB10 weight section and a glycidyl amine mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) As the Epicoat 604 20 weight section and a curing agent, the PN-23 (Ajinomoto Co., Inc. make) 25 weight section, As an inorganic filler, the non-fixed form silica (product [made from Japanese Aerosil], Aerosil R-972) 5 weight section, Stirring mixing of the 18-crown-6 (synthetic compounds) 0.4 weight section and the dibenzo-18-crown-6 (synthetic compounds) 0.5 weight section was carried out as the alumina (Showa Denko K.K. make, UA-5055) 20 weight section and crown ether, it fully kneaded with 3 more roll, and the adhesives constituent was obtained. The spherical silica spacer with a diameter of 5 micrometers was mixed 1% to this adhesives constituent, and the liquid crystal cell was produced in the way of an example 1. The result of evaluation is as being shown in Table 1.

[0020] (Example 3) as an epoxy resin — a dicyclopentadiene mold epoxy resin (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make —) the HP-7200 50 weight section and the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) as the Epicoat 828 50 weight section and a curing agent — phenol novolak resin (the Dainippon Ink make —) As the TD-2131 100 weight section and a hardening accelerator, the PN-23(Ajinomoto Co., Inc. make) 3 weight section, As an inorganic filler, the non-fixed form silica (product [made from Japanese Aerosil], Aerosil R-972) 5 weight section, As the spherical silica (ADOMA tex company make, SO-C4) 20 weight section and a solvent, the ethyl carbitol 13 weight section, Stirring mixing of the diamino-dibenzo-18-crown-6 (synthetic compounds) 0.6 weight section was carried out as crown ether, it fully kneaded with 3 more roll, and the adhesives constituent was obtained. The spherical silica spacer with a diameter of 5 micrometers was mixed 1% to this adhesives constituent, and the liquid crystal cell was produced in the way of an example 1. The result of evaluation is as being shown in Table 1.

[0021] (Example 4) as an epoxy resin — a naphthalene mold epoxy resin (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make —) the HP-4032 40 weight section and the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) the Epicoat 834 50 weight section and o-cresol novolak mold epoxy resin (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make —) As the ESCN-195LB10 weight section and a curing agent, the adipic-acid dihydrazide (Otsuka chemistry company make) 8 weight section, As an inorganic filler, the non-fixed form silica (product [made from Japanese Aerosil], NAX50) 5 weight section, The methyl carbitol 20 weight section was carried out as the spherical silica (ADOMA tex company make, SO-C4) 15 weight section and a solvent, stirring mixing of the diaza-12-crown-4(synthetic compounds) 1 weight section was carried out as crown ether, it kneaded enough with 3 more roll, and the adhesives constituent was obtained. The spherical silica spacer with a diameter of 5 micrometers was mixed 1% to this adhesives constituent, and the liquid crystal cell was produced in the way of an example 1. The result of evaluation is as being shown in Table 1.

[0022] (Example 1 of a comparison) as an epoxy resin — the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) the Epicoat 828 80 weight section and the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) As the Epicoat 1001 20 weight section and a curing agent, the adipic-acid dihydrazide (Otsuka chemistry company make) 10 weight section, As an inorganic filler, the non-fixed form silica (product [made from Japanese Aerosil], Aerosil R-972) 5 weight section, Stirring mixing of the ethyl carbitol 13 weight section was carried out as the spherical silica (ADOMA tex company make, SO-C4) 20 weight section and a solvent, it fully kneaded with 3 more roll, and the adhesives constituent was obtained. The spherical silica spacer with a diameter of 5 micrometers was mixed 1% to this adhesives constituent, and the liquid crystal cell was produced in the way of an example 1. The result of evaluation is as being shown in Table 1.

[0023] (Example 2 of a comparison) as an epoxy resin — the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) the Epicoat 828 40 weight section and the bisphenol A mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) the Epicoat 1001 30 weight section and o-cresol novolak mold epoxy resin (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make —) the ESCN-195LB10 weight section and a glycidyl amine mold epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make —) As the Epicoat 604 20 weight section and a curing agent, the dicyandiamide 15 weight section, The non-fixed form silica (product [made from Japanese Aerosil], Aerosil R-972) 5 weight section and the alumina (Showa Denko K.K. make, UA-5055) 20 weight section were carried out as an inorganic filler, stirring mixing

of the methyl carbitol 20 weight section was carried out as a solvent, it fully kneaded with 3 more roll, and the adhesives constituent was obtained. The spherical silica spacer with a diameter of 5 micrometers was mixed 1% to this adhesives constituent, and the liquid crystal cell was produced in the way of an example 1. The result of evaluation is as being shown in Table 1.

[0024]

[Table 1]

	条件1	条件2
実施例1	表示ムラ無し	表示ムラ無し
実施例2	表示ムラ無し	表示ムラ無し
実施例3	表示ムラ無し	表示ムラ無し
実施例4	表示ムラ無し	表示ムラ無し
比較例1	表示ムラ有り	表示ムラ無し
比較例2	表示ムラ無し	表示ムラ有り

[0025]

[Effect of the Invention] The sealant for liquid crystal display components of this invention can attain the electric neutralization by prehension of organic [by crown ether], and inorganic ion, and the liquid crystal display component excellent in the display property can be offered by becoming the constituted cryptate being larger than the distance between the points constructing a bridge of a sealant hardened material, and possible to prevent that these components are eluted in liquid crystal.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241603

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F P		C 0 9 J 163/00	J F P
C 0 8 G 59/40	N J Y		C 0 8 G 59/40	N J Y
G 0 2 F 1/1339	5 0 5		G 0 2 F 1/1339	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-49227

(22) 出願日 平成8年(1996)3月6日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 森 哲也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用シール材組成物及びそれを用いた液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 従来の液晶シール材に比べ、液晶表示素子の信頼性を向上させる液晶表示素子用シール材及びそれを用いた液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂、硬化剤、無機充填材を主成分とする1液型及び2液型接着剤組成物において、クラウンエーテル化合物を必須成分とすることを特徴とする液晶表示素子用シール材組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂、硬化剤、無機充填材を主成分とする1液型及び2液型接着剤組成物において、大環状ポリエーテル（クラウンエーテル）を必須成分とすることを特徴とする液晶表示素子用シール材組成物。

【請求項2】 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である請求項1記載の液晶表示素子用シール材組成物。

【請求項3】 請求項1及び2記載の液晶表示素子用シール材組成物を用いた液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶表示素子用シール材組成物及びそれを用いた液晶表示素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、軽量、薄型、低消費電力等の特徴から液晶表示素子が広く普及している。液晶表示素子は、ガラス、あるいはプラスチックの基板で液晶を挟み込んだ構造をしており、液晶が外部に漏れ出さないように周囲を接着剤により封止しており、一般にこれを液晶表示素子用シール材（略して液晶シール材）と呼んでいる。

【0003】現在、この液晶シール材は広くエポキシ樹脂及びカチオン硬化またはラジカル硬化型の光硬化性樹脂が用いられているが、液晶表示素子の表示特性改善のために現状より電氣的信頼性に優れた液晶シール材が求められている。具体的には、これらの特性が不十分なシール材を用いた場合、シール材近傍部で液晶パネルの表示不良（文字等の焼き付き現象、液晶の配向不良、文字境界部のボヤケ等）が発生することがあり液晶表示素子としての信頼性が低い。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のシール材に比べ、液晶表示素子の表示特性を向上させる液晶表示素子用シール材及びそれを用いた液晶表示素子を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は熱硬化性樹脂、硬化剤、無機充填材を主成分とする一液型及び2液型接着剤組成物において、大環状ポリエーテル（以下クラウンエーテルと記す）を必須成分とすることを特徴とする液晶表示素子用シール材組成物である。

【0005】本発明で必須成分として用いられるクラウンエーテルは、様々な無機及び有機のカチオンと錯体（以下クリプレートと記す）を形成し、電荷を中和する作用があることが知られている。これを液晶シール材組成物中に必須成分として加えることにより液晶表示素子の表示特性が著しく向上することを見だし本発明に至った。

【0006】

【発明の実施の形態】液晶シール材は2枚のガラス及び

プラスチックを材料とする基板を接着固定し、液晶が外部に漏洩するのを防止する役割を担っている。シール材起因の表示不良を無くすためには、もっぱらシール材に用いられる樹脂、硬化剤、促進剤、充填材、溶剤等の純度を向上させる努力がなされてきた。具体的にはイオン性不純物の低減である。しかしながら、このようにイオン性不純物を低減しても、高温高湿下でLCDを駆動させた場合は依然としてシール材近傍部に表示不良が発生する為に本質的な解決にはなっていない。つまり、単に原材料のイオン性不純物を低減するだけではなく、シール材の硬化の際に発生するイオンが高温高湿等の外的環境変化によっても液晶セル内に流れ出さないようにすることが不可欠である。本発明者はシール材組成中にクラウンエーテルを配合することを試み、そのシール材を用いた液晶表示素子の表示特性を鋭意検討した。その結果、クラウンエーテルがシール材硬化物中の流出性のイオン類を捕捉して電荷の中和を行うこと、及びクリプレートがシール材硬化物の架橋点間距離より大きいために、外的環境の変化があった場合もシール材硬化物中に止まることを発見した。その結果、このようなシール材を用いた液晶表示素子の表示特性を著しく向上させることが可能となることを見いだした。

【0007】このような点から本発明者らが鋭意検討した結果、シール材組成中にクラウンエーテルを必須成分として配合することで、液晶表示素子用シール材として十分に高い信頼性を有し且つ表示特性の良好な液晶表示素子を得ることが可能であることを見いだした。

【0008】クラウンエーテルとして用いられているものは特に限定されないが、例えば脂肪族クラウンエーテル、芳香族型クラウンエーテル、脂環族クラウンエーテル、ヘテロ族型クラウンエーテル、環状ポリエーテルエステル、アジリジン環状オリゴマー、環状ポリアミン、環状ポリスルフィド、脂肪族アザクラウンエーテル、芳香族アザクラウンエーテル、脂環族アザクラウンエーテル、ヘテロ環族アザクラウンエーテル、脂肪族チアクラウンエーテル、芳香族チアクラウンエーテル、脂環族チアクラウンエーテル、ヘテロ環族チアクラウンエーテル、脂肪族環状アザチアエーテル、脂肪族環状アザチアクラウンエーテル、芳香族アザチアクラウンエーテル、ヘテロ環族アザチアクラウンエーテル、分離双環式クラウンエーテル、Cを橋頭とする双環式クラウンエーテル、Nを橋頭とする双環式クラウンエーテル、4個のNを橋頭とする球状クリプタンド、Nを橋頭とする双環式アザクラウンエーテル、Nを橋頭とする双環式アザクラウンエーテル、Nを橋頭とする双環式ポリチアエーテル、Nを橋頭とする双環式チアクラウンエーテル等がある。又、シール材に配合するときのクラウンエーテルの添加量については特に限定されず、上記記載の化合物を1種もしくは2種以上併用して使用される。

【0009】又、エポキシ樹脂として用いられるものは

特に限定されないが、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、グリシジレステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂等がある。

【0010】又、硬化剤としては特に限定されず、エポキシ樹脂用硬化剤として一般に使用されるアミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、ジシアングリアミド、ヒドラジッド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤等が使用可能であり、更に保存性を向上させるためにこれらのマイクロカプセル化硬化剤、アダクト型硬化剤等が使用可能であり、更にこれらに硬化促進剤を併用することもできる。硬化促進剤としては、リン系化合物、イミダゾール系化合物、尿素系化合物、二塩基酸化合物、DBU塩等が一般に使用される。

【0011】又、無機充填材としては、例えば、各種金属の炭酸塩、硫酸塩、アルミナ、シリカ、酸化チタン、チタン酸カリウム等があげられ、これらの中で種々の点からアルミナ、シリカを一種または二種以上併用して使用されることが好ましい。更に無機充填材の添加量としては、印刷性等の作業性の点から全組成物のうち3～50重量%とすることが好ましい。

【0012】又、シール材組成物の粘度調整、各成分の均一混合の目的で必要に応じて溶剤を添加してもよい。使用される溶剤についても特に限定はないが、例えばn-ヘキサン、n-デカン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ブチルアセテート、ペンジルアセテート等のエステル系溶剤、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブアセテート、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジグリム等の多価アルコール系及びその誘導体等が一種あるいは二種以上併用されて使用される。溶剤の添加量は印刷性等の点から全成分のうち2～50重量%とすることが好ましい。

【0013】又、本発明において必須成分である前記のエポキシ樹脂、硬化剤、無機充填材、クラウンエーテルの他にカップリング剤、消泡剤、レベリング剤等を添加してもよい。本発明の液晶表示素子用シール材組成物を調整する際は、各成分を均一に混合させるために3本ロール等を用いて十分に混練することが好ましい。

【0014】本発明の液晶表示素子用シール材組成物を用いて液晶表示素子を製造する方法としては、一般に以下のような方法がある。まず、液晶配向層を形成したガ

ラス及びプラスチック基板の一方に、スクリーン印刷等の工程によりシールパターンを形成し、乾燥機等で予備乾燥させた後、もう一方の基板を貼り合わせ、必要に応じて加圧して、更に乾燥炉等で加熱硬化させる。予備乾燥は通常50～120℃で5～60分、加熱硬化は通常100～200℃で15～180分程度が適当である。又、二枚の基板のギャップを保持するために、シール材に所定の直径の球状、ロッド状スペーサーを含有させてもよい。貼りあわせた基板に液晶を注入し、UV硬化樹脂等で注入口を封じて液晶表示素子とする。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0016】（実施例1）エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート828）80重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート1001）20重量部、硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジド（大塚化学社製）10重量部、無機充填材として無定型シリカ（日本アエロジル社製、アエロジルR-972）5重量部、球状シリカ（アドマテックス社製、SO-C4）20重量部、溶剤としてエチルカルビトール13重量部、クラウンエーテルとして15-クラウン-5（合成品）0.1重量部を攪拌混合し、更に3本ロールにて十分に混練して接着剤組成物を得た。

【0017】次に、この接着剤組成物に直径5μmの球状シリカスペーサーを1%混合し、以下の要領で液晶セルを作製した。

（スクリーン印刷）300メッシュの版を用いて配向膜を形成させたITO付きガラス基板上（一辺3cmの正方形）に線幅0.3mmの正方形のパターンをスクリーン印刷した。

（予備乾燥）熱風乾燥機中、90℃/30分予備乾燥した。

（貼りあわせ/加熱硬化）配向膜を形成させたITO付きガラス基板を、配向方向がシール材を印刷した基板の配向処理方向に対して90度になるように貼りあわせ、1kg/cm²の圧力をかけた状態で熱風乾燥機中170℃/120分加熱硬化させた。

（液晶注入/封口）フッ素系液晶（メルク社製、ZLI-4792）を注入し、注入口をアクリル系UV硬化樹脂で封口した。

【0018】評価は以下に示す項目を行った。

（条件1）60℃/90%に設定した高温高湿槽に100時間、上記液晶表示素子を放置

（条件2）40℃に設定した乾燥機に100時間、上記液晶表示素子を放置

上記2条件で液晶表示素子进行处理した後、液晶セルに±3Vの矩形波を印加し、シール材近傍部の表示のムラを

評価した。評価の結果は表1に示すとおりである。

【0019】（実施例2）エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート828）40重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート1001）30重量部、*o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（住友化学社製、ESCN-195LB）10重量部、グリシジルアミン型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート604）20重量部、硬化剤としてPN-23（味の素社製）25重量部、無機充填材として無定型シリカ（日本アエロジル社製、アエロジルR-972）5重量部、アルミナ（昭和電工社製、UA-5055）20重量部、クラウンエーテルとして18-クラウン-6（合成品）0.4重量部、ジベンゾ-18-クラウン-6（合成品）0.5重量部を攪拌混合し、更に3本ロールにて十分に混練して接着剤組成物を得た。この接着剤組成物に直径5 μ mの球状シリカスペーサーを1%混合し、実施例1の要領で液晶セルを作製した。評価の結果は表1に示す通りである。

【0020】（実施例3）エポキシ樹脂としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、HP-7200）50重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート828）50重量部、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂（大日本インキ社製、TD-2131）100重量部、硬化促進剤としてPN-23（味の素社製）3重量部、無機充填材として無定型シリカ（日本アエロジル社製、アエロジルR-972）5重量部、球状シリカ（アドマテックス社製、SO-C4）20重量部、溶剤としてエチルカルビトール13重量部、クラウンエーテルとしてジアミノ-ジベンゾ-18-クラウン-6（合成品）0.6重量部を攪拌混合し、更に3本ロールにて十分に混練して接着剤組成物を得た。この接着剤組成物に直径5 μ mの球状シリカスペーサーを1%混合し、実施例1の要領で液晶セルを作製した。評価の結果は表1に示す通りである。

【0021】（実施例4）エポキシ樹脂として、ナフタレン型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、HP-4032）40重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート834）50重量部、*o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（住友化学社製、ESCN-195LB）10重量部、硬化剤としてアジピン酸ジヒドРАЗド（大塚化学社製）8重量部、無機充填材として無定型シリカ（日本アエロジル社製、NAX50）5重量部、球状シリカ（アドマテックス社製、SO-C4）15重量部、溶剤としてメチルカルビトール20重量部、クラウンエーテルとしてジエザ-12-クラウン-4（合成品）1重量部を攪拌混合し、更に3本ロールにて十分に混練して接着剤組成物を得た。この接着剤組成物に直径5 μ mの球状シリカスペー

サーを1%混合し、実施例1の要領で液晶セルを作製した。評価の結果は表1に示す通りである。

【0022】（比較例1）エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート828）80重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート1001）20重量部、硬化剤としてアジピン酸ジヒドРАЗド（大塚化学社製）10重量部、無機充填材として無定型シリカ（日本アエロジル社製、アエロジルR-972）5重量部、球状シリカ（アドマテックス社製、SO-C4）20重量部、溶剤としてエチルカルビトール13重量部を攪拌混合し、更に3本ロールにて十分に混練して接着剤組成物を得た。この接着剤組成物に直径5 μ mの球状シリカスペーサーを1%混合し、実施例1の要領で液晶セルを作製した。評価の結果は表1に示す通りである。

【0023】（比較例2）エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート828）40重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート1001）30重量部、*o*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（住友化学社製、ESCN-195LB）10重量部、グリシジルアミン型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート604）20重量部、硬化剤としてジシアンジアミド15重量部、無機充填材として無定型シリカ（日本アエロジル社製、アエロジルR-972）5重量部、アルミナ（昭和電工社製、UA-5055）20重量部、溶剤としてメチルカルビトール20重量部を攪拌混合し、更に3本ロールにて十分に混練して接着剤組成物を得た。この接着剤組成物に直径5 μ mの球状シリカスペーサーを1%混合し、実施例1の要領で液晶セルを作製した。評価の結果は表1に示す通りである。

【0024】

【表1】

	条件1	条件2
実施例1	表示ムラ無し	表示ムラ無し
実施例2	表示ムラ無し	表示ムラ無し
実施例3	表示ムラ無し	表示ムラ無し
実施例4	表示ムラ無し	表示ムラ無し
比較例1	表示ムラ有り	表示ムラ無し
比較例2	表示ムラ無し	表示ムラ有り

【0025】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子用シール材はクラウンエーテルによる有機、無機イオンの捕捉による電気的な中和を達成し、かつ構成されたクリプテートがシール材硬化物の架橋点間距離よりも大きく、液晶中にこれらの成分が溶出することを防止することが可能となることにより、表示特性に優れた液晶表示素子を提供するこ

とができる。